

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 2 月 15 日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018013 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313935
- (22) 国際出願日: 2006 年 7 月 13 日 (13.07.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-230694 2005 年 8 月 9 日 (09.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森 孝博 (MORI, Takahiro) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 コニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRINTING PLATE MATERIAL

(54) 発明の名称: 印刷版材料

(57) Abstract: This invention provides a printing plate material that can realize press developing properties and has high sensitivity and excellent printing durability. The printing plate material comprises a base material having a hydrophilic surface and a thermal image formation layer having press developing properties provided on the base material and is characterized in that the thermal image formation layer comprises (A) a water soluble compound containing two or more epoxy groups in its molecule and (B) an imidazole compound.

(57) 要約: 本発明は、機上現像が可能な印刷版材料において、高感度でありかつ耐刷性に優れる印刷版材料を提供する。この手段として、親水性表面を有する基材上に印刷機上現像可能な感熱画像形成層を有する印刷版材料において、該感熱画像形成層が、(A) 分子内に 2 つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物及び (B) イミダゾール化合物を含有することを特徴とする。



WO 2007/018013 A1

明 細 書

印刷版材料

技術分野

- [0001] 本発明は印刷版材料に関し、特にコンピュータ・トゥー・プレート(CTP)方式により画像形成が可能で、印刷機上現像可能な印刷版材料に関する。

背景技術

- [0002] 現在、印刷の分野においては、印刷画像データのデジタル化に伴い、CTP方式による印刷が行われるようになってきているが、この印刷においては、安価で取り扱いが容易で従来の所謂PS版と同等の印刷適性を有したCTP方式用印刷版材料が求められている。
- [0003] 特に近年、特別な薬剤による現像処理が不要であるダイレクトイメージング(以下DIと称す)性能を有し、この機能を備えた印刷機に適用可能であり、またPS版と同等の使い勝手を有するものとして、汎用タイプのプロセスレスプレートが求められている。
- [0004] サーマルプロセスレスプレートの画像形成に主として用いられるのは近赤外～赤外線波長の波長を有する赤外線レーザー記録方式である。この方式で画像形成可能なサーマルプロセスレスプレートには、大きく分けて、アブレーションタイプと熱融着画像層機上現像タイプが存在する。
- [0005] アブレーションタイプとしては、例えば、特開平8-507727号、同6-186750号、同6-199064号、同7-314934号、同10-58636号、同10-244773号に記載されているものが挙げられる。
- [0006] これらは、例えば、基材上に親水性層と親油性層とをいずれかの層を表層として積層したものである。表層が親水性層であれば、画像様に露光し、親水性層をアブレートさせて画像様に除去して親油性層を露出することで画像部を形成することができる。ただし、アブレートした表層の飛散物による露光装置内部の汚染が問題となるため、露光装置には特別な吸引装置が必要となる場合があり、露光装置に対する汎用性は低い。
- [0007] 他方、アブレーションを生じることなく画像形成が可能であり、かつ特別な現像液に

よる現像処理や拭き取り処理が不要とされているのが熱融着画像層機上現像タイプである。

[0008] たとえば、感熱画像形成層に熱可塑性粒子と水溶性高分子化合物の結合剤とを用いた、印刷機上で湿し水またはインクを用いて現像することが可能なCTP用印刷版材料が挙げられる(特許文献1および2参照)。

[0009] これらの画像形成層の露光部は熱可塑性粒子の熱融着によって耐水性や機械的強度が向上し、湿し水への溶解性や分散性が低下、また、インキタックによっても引き剥がされなくなるために、印刷時に支持体上に画像部として残存する。画像形成層の未露光部は湿し水中に溶解、分散するか、もしくはインキタックにより引き剥がされてインキ中に移行することによって除去される。

[0010] しかし、熱可塑性粒子は圧力によっても可塑性を生じるため、スクラッチ等の圧力を受けた画像形成層は、やはり、熱可塑性粒子同士が圧着し、また、基材凹凸面に押し付けられて接着した状態となり、インキ着肉性を有するようになる、つまりは、スクラッチ跡汚れ(画像形成層が擦過された部分に汚れを生ずる)を生じ易い。このため、印刷版材料を非常にデリケートに取り扱う必要があり、また汚れ発生による版の再作製の頻度が高くなる等、生産性の低下を招き易かった。

[0011] また、これらの印刷版材料は、画像部の強度および画像部と基材表面との接着強度が充分でない場合があり、耐刷性や耐薬品性が不十分である場合があった。

[0012] これに対して、画像形成層に用いる粒子として、エポキシ基を有する化合物を含有する粒子、あるいはエポキシ基を有する化合物を内包するマイクロカプセルを用い、露光部にエポキシ基とその他素材もしくは基材表面の官能基との架橋反応を生じさせることで、画像部強度および画像部と基材表面との接着強度を向上させて、耐刷性や耐薬品性を向上させることが知られている(特許文献3参照)。

[0013] しかしながら、これらの印刷版材料においても機上現像は可能ではあるが、耐刷性が不十分な場合があり、感度を維持したまま耐刷性を向上させることは困難であった。

特許文献1:特開平9-123387号公報

特許文献2:特開平9-123388号公報

特許文献3:特開2002-46361号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の目的は、機上現像が可能な印刷版材料において、高感度でありかつ耐刷性に優れる印刷版材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明の上記目的は、下記構成により達成される。
- [0016] (1)親水性表面を有する基材上に印刷機上現像可能な感熱画像形成層を有する印刷版材料において、該感熱画像形成層が、(A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物及び(B)イミダゾール化合物を含有することを特徴とする印刷版材料。
- [0017] (2)前記(A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物が、25℃において液状である化合物であることを特徴とする前記(1)項に記載の印刷版材料。
- [0018] (3)前記(B)イミダゾール化合物が水溶性であることを特徴とする前記(1)または(2)項に記載の印刷版材料。
- [0019] (4)前記感熱画像形成層がさらに、(C)粒子径(長径)が1nm～5 μ mの範囲にある実質的に水に不溶な25℃で固体である化合物の粒子を含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項に記載の印刷版材料。

発明の効果

- [0020] 本発明の上記構成により、機上現像が可能な印刷版材料において、高感度でありかつ耐刷性に優れる印刷版材料が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 以下に、本発明を詳細に説明する。
- [0022] 本発明は、親水性表面を有する基材上に印刷機上現像可能な感熱画像形成層を有する印刷版材料において、該感熱画像形成層が、(A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物及び(B)イミダゾール化合物を含有することを特徴とする。

[0023] 本発明においては、感熱画像形成層に(A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物及び(B)イミダゾール化合物を組み合わせ含有させることにより、高感度でありかつ耐刷性に優れる印刷版材料が提供できる。

[0024] (感熱画像形成層)

本発明に係る感熱画像形成層は、画像様加熱により、加熱された部分の感熱画像形成層がインク着肉性の画像を形成し、加熱されなかった部分の感熱画像形成層は除去され親水性層の表面を露出させ、印刷版としての画像を形成し得るものである。

[0025] 上記の感熱画像形成層の除去は印刷機上で行われる。即ち感熱画像形成層は印刷機上現像可能な層である。

[0026] 従って、印刷機上現像可能とは、印刷機上において、露光後、平版印刷における湿し水及びまたは印刷インキにより非画像部の画像形成層が除去され得ることをいう。

[0027] 加熱の方法は、熱源による方法、レーザー等の光露光により発生する熱による方法などがあるが、レーザー等の光露光により発生する熱により画像形成するものが好ましい。

[0028] ((A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物(以下単に(A)と称することもある))

本発明に係る分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物とは、分子内に2個以上のエポキシ基を有し、25℃の水100gに0.1g以上溶解する化合物をいう。

[0029] 分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物の具体的な化合物としては、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0030] 分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物としては、25℃の水100gに1g以上溶解するものが好ましく、10g以上溶解するものがより好ましく、水と相溶し

合うものがさらに好ましい。分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物としては水溶性が高いほうが、機上現像性、スクラッチ跡汚れ防止性の面から好ましい。

[0031] また、(A)としては、機上現像性の面から、25℃において液状である化合物であることが好ましい。

[0032] (A)の画像形成層中の含有量は、5質量%～80質量%の範囲が好ましく、特に15質量%～50質量%が好ましい。

[0033] ((B)イミダゾール化合物)

本発明に係るイミダゾール化合物は、イミダゾールの誘導体を意味し、塩の形態の誘導体も含む。また非水溶性のイミダゾール化合物、水溶性のイミダゾール化合物のいずれでも用いることができる。

[0034] イミダゾール化合物の具体例としては、下記を挙げることができる。

[0035] 水溶性イミダゾール化合物:イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール

非水溶性イミダゾール化合物:2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾリン、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト

(B)としては、感度、解像度、機上現像性の面から、水溶性イミダゾール化合物を用いることが好ましい。ここで、「水溶性」とは、上記(A)において記載した水溶性と同義である。

[0036] 非水溶性のイミダゾール化合物を用いる場合は、粒子状に分散された形態で画像形成層中に含有されていることが好ましく、粒子状の分散単位としては、感度、解像度、機上現像性の面から、粒子の長径が5 μ m以下であることが好ましく、3 μ m以下

であることがより好ましく、10nm～2 μ mの範囲にあることがさらに好ましい。

[0037] (B)の感熱画像形成層中の含有量は、5質量%～60質量%の範囲が好ましく、特に10質量%～50質量%が好ましい。

[0038] (A)と(B)との含有量の割合((A)/(B))は、0.1～20が好ましく、0.3～5が好ましい。また、感熱画像形成層の付量としては、0.1～5g/m²であることが好ましく、0.2～2g/m²であることがより好ましい。親水性層の付量としては、0.5～15g/m²であることが好ましく、1～8g/m²であることがより好ましい。

[0039] 本発明に係る感熱画像形成層は、さらに(C)粒子径(長径)が1nm～5 μ mの範囲にある実質的に水に不溶な25℃で固体である化合物の粒子(以下単に、(C)と略記することもある)を含むことが、画像形成層の強度、機上現像性の面から好ましい。なお、上記「実質的に水に不溶な」とは、25℃の水100gに溶解する量が0.1g未満であることをいう。また、粒子の「粒子径(長径)」とは、その粒子の最も長い直径を指し、感熱画像形成層の断層電子顕微鏡写真により特定することができる。

[0040] (C)は主に、充填剤として機能する。

[0041] (C)としては、有機粒子、無機粒子、有機無機複合粒子いずれも用いることが可能であり、また、粒子形状としては、球状、多面体状、紡錘状、針状、平板状、不定形形状といったどのような形状であってもよい。

[0042] 表面と内部の組成を変化させたり、表面処理を行ったりしてもよい。また、無孔質であっても、多孔質であってもよく、表面に微細な凹凸が形成されていてもよい。

[0043] (C)の感熱画像形成層中の含有量は、1質量%～70質量%の範囲が好ましく、特に10質量%～50質量%が好ましい。

[0044] (C)の具体例としては下記のものが挙げられる。

[0045] 有機粒子としては、ワックス粒子、熱可塑性ポリマー粒子といった熱可塑性粒子、熱可塑性の低い架橋ポリマー粒子、セルロース粒子、キトサン粒子、アルギン酸Ca粒子といった親水性粒子、コアシェル形態の粒子、コアが常温で液状の化合物を含むマイクロカプセルの形態である粒子などが挙げられる。

[0046] 有機粒子としては、ブロック化イソシアネート化合物の粒子が好ましく用いることができる。

[0047] ここで、ブロック化イソシアネート化合物は、イソシアネート化合物とイソシアネート基のブロック化剤との反応化合物である。

[0048] ブロック化イソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物とブロック化剤との反応化合物にさらにポリオールを反応させた化合物が好ましい。

[0049] (イソシアネート化合物)

イソシアネート化合物は、イソシアネート基を有する化合物であり、イソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート[ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(粗製MDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)など];脂肪族ポリイソシアネート[1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リジレンジイソシアネート(LDI)など];脂環式ポリイソシアネート[イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネートなど];芳香脂肪族ポリイソシアネート[キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMXDI)など];これらの変性物(ビューレット基、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、オキサゾリジン基含有変性物など);およびこれらのポリイソシアネートと分子量50~5,000の活性水素含有化合物からなる末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが挙げられる。

[0050] また、特開平10-72520に記載のポリイソシアネート化合物も好ましく用いることができる。

[0051] 上記の中では特にトリレンジイソシアネートが、反応性が速く好ましい。

[0052] (ブロック化剤)

ブロック化剤は、イソシアネート基に付加反応しウレタン結合、ウレア結合を生ずる基を有する化合物であり、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール系ブロック剤、フェノール、クレゾールなどのフェノール系ブロック剤、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトキシム、メチルイソブチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシムなどのオキシム系ブロック剤、アセトアニリド、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどの酸アミド系ブロック剤、マロン酸ジメチル、アセト酢酸メチルなどの活性メチレン系ブロッ

ク剤、ブチルメルカプタンなどのメルカプタン系ブロック剤、コハン酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系ブロック剤、イミダゾール、2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール系ブロック剤、尿素、チオ尿素などの尿素系ブロック剤、N-フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸系ブロック剤、ジフェニルアミン、アニリン等のアミン系ブロック剤、エチレンイミン、ポリエチレンイミンなどのイミン系ブロック剤などが挙げられる。これらの中では特にオキシム系ブロック剤を用いることが好ましい。

[0053] ブロック化剤の付加量としては、ブロック化剤中の活性水素基と後述のポリオール
の活性水素基とを合わせてイソシアネート化合物のイソシアネート基に対して1.0～
1.1当量となるように含有させることが好ましい。

[0054] ブロック化剤の解離温度としては、80～200℃であることが好ましく、80～160℃で
あることがより好ましく、80～130℃であることがより好ましい。

[0055] (ポリオール)

ブロック化イソシアネート化合物は上記のブロック化剤の付加物にさらにポリオール
を付加させたものが好ましく用いられる。

[0056] ポリオールを付加させることにより、ブロック化イソシアネート化合物の保存安定性を
向上させることができる。また、加熱して画像を形成した際の画像強度が向上し、耐
刷性が向上する。

[0057] ポリオールとしては、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメ
チロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコー
ル、1,6-ヘキシレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、キシリ
レングリコール、ソルビトール、しょ糖などの多価アルコール、これらの多価アルコー
ルあるいはポリアミンにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを、あるいは両者
を付加重合して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレンエーテルポリオ
ール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカプロラクトンポリオール類、さらに上記
多価アルコールとたとえばアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバス
チン酸、フマル酸、マレイン酸、アゼライン酸などの多塩基酸とを反応させて得られるポ
リエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、アクリルポリオール類、ヒマシ
油、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにビニルモノマーをグラフト

して得られるポリマーポリオール類、エポキシ変性ポリオール類などが挙げられる。

[0058] これらの中では、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、キシリレングリコール、ソルビトールなど分子量50～5000のポリオールを好ましく使用することができ、特に分子量50～500である低分子量ポリオールをより好ましく使用できる。

[0059] ポリオールの付加量としては、前述のようにポリオールとブロック化剤とを合わせた活性水素の量が、イソシアネート化合物のイソシアネート基に対して1.0～1.1当量が好ましいが、ポリオール中の水酸基がイソシアネート化合物のイソシアネート基に対して0.1～0.9当量となるような範囲が好ましく、特にこの範囲において特にブロック化イソシアネート化合物の保存安定性が向上する。

[0060] (ブロック化方法)

イソシアネート化合物のブロック化方法としては、例えば、イソシアネート化合物を無水の条件下、不活性ガス雰囲気下で40～120℃程度に加温し、攪拌しながらブロック化剤を所定量滴下して混合し、攪拌を続けながら数時間かけて反応させるという方法が挙げられる。

[0061] この際、何らかの溶媒を用いることもできる。また、公知の触媒、例えば、有機金属化合物、第3級アミン、金属塩等を用いることもできる。

[0062] 有機金属触媒としては、たとえば、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレートなどのスズ系触媒、2-エチルヘキサン酸鉛などの鉛系触媒などが、第3級アミンとしては、たとえばトリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、ジアザビシクロ(2, 2, 2)-オクタンなどが、金属塩触媒としては、たとえば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸鉛酸化リチウムなどが挙げられる。これらの触媒の使用量は、ポリイソシアネート組成物100質量部に対し、通常0.001～2質量部、好ましくは0.01～1質量部である。

[0063] ブロック化イソシアネート化合物としては、ポリオールとの化合物である場合が好ましく、この場合、ブロック化剤およびポリオールをイソシアネート化合物と反応させるが

、先にイソシアネート化合物とポリオールとを反応させた後に、残ったイソシアネート基とブロック化剤とを反応させてもよく、また、先にイソシアネート化合物とブロック化剤とを反応させた後に、残ったイソシアネート基とポリオールとを反応させてもよい。

[0064] ブロック化イソシアネート化合物の好ましい平均分子量としては、重量平均分子量で500～2000であることが好ましく、600～1000であることがより好ましい。この範囲で反応性と保存安定性とのバランスが良好となる。

[0065] ブロック化イソシアネート化合物としては、例えば、ブロック化イソシアネート化合物に界面活性剤と水とを加えて、ホモジナイザ等を用いて強力に混合攪拌することで分散物とし、この水分散物中の粒子の形状で使用する事が好ましい。

[0066] 界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等のノニオン系界面活性剤、あるいはラウリルベタイン、ステアリルベタインの塩などのアルキルベタイン型の塩、ラウリル-β-アラニン、ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、オクチルジ(アミノエチル)グリシンなどのアミノ酸型の両界面活性剤などを挙げることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中ではノニオン界面活性剤が好ましい。

[0067] ブロック化イソシアネート化合物の水分散物の固形分としては、10～80質量%であることが好ましい。界面活性剤の添加量としては、水分散物の固形分中の0.01～20質量%であることが好ましい。

[0068] イソシアネート化合物のブロック化反応等に有機溶媒を用いた場合には、水分散物としてから有機溶媒を除去することもできる。

[0069] 無機粒子としては、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾルといった粒径が1～0.2 μm程度のコロイド状金属酸化物、シリカ、アルミナ、アルミノシリケート、チタニア、ジルコニアといった金属酸化物粒子などが挙げられ、これらは多孔質あるいは無孔質であってもよい。その他、金属炭化物、金属窒化物といった化合物の粒子も用いることができる。また、カーボンブラックやグラファイト、カーボンナノ

チューブ、フラーレン等の粒子も用いることができる。

[0070] 本発明においては、(C)として、無機粒子、特に金属酸化物コロイド粒子およびブロック化イソシアネート化合物粒子を好ましく用いることができる。

[0071] 金属酸化物コロイド粒子は、特に感度、耐刷性の面から含有することが好ましい。

[0072] 即ち、本発明においては、(C)粒子径(長径)が $1\text{nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある実質的に水に不溶な 25°C で固体である化合物の粒子が、無機化合物である場合が好ましい態様であり、また、(C)粒子径(長径)が $1\text{nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある実質的に水に不溶な 25°C で固体である化合物の粒子がブロック化イソシアネート化合物である場合も好ましい態様であり、さらにこのブロック化イソシアネート化合物がトリレンジイソシアネートと低分子量ポリオールとの化合物である場合が特に好ましい態様である。

[0073] その他、感熱画像形成層にはエポキシ基と反応しうる官能基を有する水溶性樹脂を含有させることもできる。水溶性樹脂はポリカルボン酸であることが好ましく、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩を好ましく用いることができる。水溶性樹脂の質量平均分子量としては、水溶性と塗膜強度のバランスが良好な範囲として、 $1\text{万} \sim 500\text{万}$ が好ましく、 $10\text{万} \sim 500\text{万}$ がより好ましく、 $100\text{万} \sim 500\text{万}$ がさらに好ましい。

[0074] 本発明においては、感熱画像形成層が(A)と(B)とを組み合わせ含有することにより、露光されない非画像部は、機上現像性を有しながらも、加熱された画像部部分においては、(A)と(B)とが反応することにより、耐水性ある画像部を形成することで、耐刷性に優れるという本発明の効果が発揮できるものと推測される。

[0075] (感熱画像形成層に含有できるその他の素材)

感熱画像形成層には後述の光熱変換材を含有させることが好ましい。

[0076] 感熱画像形成層に光熱変換材を含有させることで、例えば赤外線レーザーによって画像形成可能な印刷版材料とすることができる。

[0077] 感熱画像形成層に含有させる光熱変換素材としては、赤外線吸収色素が好ましい。赤外線吸収色素の含有量としては、色素の可視光での着色の程度によって、機上現像時の印刷機汚染との兼ね合いを考慮する必要があるが、一般的に印刷版材料の単位面積あたりとして、 $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 未満であることが好ましく、 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 未満であることがより好ましい。また、可視光での着色が少ない色素を用

いることが好ましいことは言うまでもない。

- [0078] 赤外線吸収色素の具体例としては、一般的な赤外線吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0079] また、特開平11-240270号、特開平11-265062号、特開2000-309174号、特開2002-49147号、特開2001-162965号、特開2002-144750号、特開2001-219667号に記載の化合物も好ましく用いることができる。
- [0080] 本発明に係る感熱画像形成層は水系の塗布液から塗布形成されることが好ましく、この場合含有させる赤外線吸収色素としては水溶性であることが好ましい。
- [0081] 水溶性ではない赤外線吸収色素を用いる場合には、赤外線吸収色素を先にエタノール等の水と相溶性の良い有機溶媒に溶解した溶液を調製しこれを用いることが好ましい。
- [0082] 本発明に係る感熱画像形成層には、エポキシ基の熱による反応を促進するための触媒機能を有する素材を含有させることができる。
- [0083] 触媒機能を有する素材としては、例えば、有機金属化合物、第3級アミン、金属塩等を用いることができる。
- [0084] また、本発明に係る感熱画像形成層には、その他に疎水性熱可塑性粒子や疎水性素材を内包するマイクロカプセルを含有させることができる。
- [0085] また、感熱画像形成層には、界面活性剤を含有させることができる。Si系、又はF系等の界面活性剤を使用することができるが、特にSi元素を含む界面活性剤を使用す

ることが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。この界面活性剤の含有量は感熱画像形成層（塗布液としては固形分）の0.01～3質量%が好ましく、0.03～1質量%が更に好ましい。

[0086] さらに、pH調整のための酸（リン酸、酢酸等）またはアルカリ（水酸化ナトリウム、ケイ酸塩、リン酸塩等）を含有していても良い。

[0087] また、感熱画像形成層は潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤としては、公知のワックスが挙げられるが、その中でもインク着肉性の低い脂肪酸アミドや脂肪酸Ca、脂肪酸Znなどが好ましい。

[0088] 感熱画像形成層は水系塗布液を用い塗布形成することが好ましく、この場合、潤滑剤は水分散体として塗布液に添加することが好ましい。

[0089] 潤滑剤の含有量としては、感熱画像形成層の0.1～30質量%が好ましく、0.5～15質量%がより好ましい。

[0090] （基材）

本発明に係る親水性表面を有する基材とは、印刷時、感熱画像形成層が除去された部分が水受容性となり非画像部となり得る表面を有する基材であり、基材表面を親水化处理し、親水性の表面層を有する基材、親水性物質を含む親水性層を設けた基材を用いることができる。

[0091] 本発明に係る基材としては、表面特性が上記の如くの特徴を有すれば、印刷版の基板として使用される公知の材料を使用することができ、例えば、金属板、プラスチックフィルム、ポリオレフィン等で処理された紙、上記材料を適宜貼り合わせた複合基材等が挙げられる。

[0092] 基材の厚さとしては、印刷機に取り付け可能であれば特に制限されるものではないが、50～500 μm のものが一般的に取り扱いやすい。

[0093] 本発明に係る基材としては、基材表面を親水化处理した金属板が好ましく用いられる。

[0094] 金属板としては、鉄、ステンレス、アルミニウム等が挙げられるが、本発明においては、比重と剛性との関係から、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金（以下両者含めてアルミニウム板と称する）が好ましく、加えて、公知の粗面化处理、陽極酸化处理

、表面親水化処理のいずれかの処理がなされたもの(所謂アルミ砂目板)がより好ましい。

[0095] アルミ砂目板としては、例えば、特開平10-869号公報に開示されている方法により得られた砂目板を挙げることができる。

[0096] 本発明に係る基材として用いることができるアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

[0097] 本発明に係る基材として用いることができるアルミニウム板は、粗面化(砂目立て処理)するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、基材の表面にはスマットが生成するので、この場合には、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。

[0098] 用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2~0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、基材表面に、例えば、粒径10~100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10~100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、基材表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、基材表面に、粒径10~100 μ mの研磨剤粒子を、100~200 μ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

- [0099] 上記の機械的粗面化法で粗面化した後、基材の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。
- [0100] 電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号公報、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。この粗面化法は、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。この粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。
- [0101] 電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒ

ド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しょう酸等を加えることができる。

- [0102] 電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、2～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10\sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50\sim 150\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100\sim 5000\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100\sim 2000\text{C}/\text{dm}^2$ 、更には $200\sim 1000\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15\sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。
- [0103] 上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。
- [0104] これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。
- [0105] 機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。
- [0106] 粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことが好ましい。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、基材上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び／又は燐酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号公報に記載されている燐酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を一種又は二種以上含む溶液を用いる方法等が挙

げられる。形成された陽極酸化被覆量は、 $1\sim 50\text{mg}/\text{dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10\sim 40\text{mg}/\text{dm}^2$ である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を磷酸クロム酸溶液(磷酸85%液:35ml、酸化クロム(IV):20gを1Lの水に溶解して作製)に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

[0107] 陽極酸化処理された基材は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

[0108] 更に、これらの処理を行った後に、親水化処理として、水溶性の樹脂、例えば、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩(例えばホウ酸亜鉛)もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。更に、特開平5-304358号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

[0109] また、基材として用いられるプラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セルロースエステル類等のフィルムを挙げることができる。

[0110] 本発明では、これらのプラスチックフィルムのうち、特にポリエチレンテレフタレート(以降、略してPETという場合がある)、ポリエチレンナフタレート(以降、PENと略すことがある)などのポリエステルフィルムが基材として好ましく用いられる。

[0111] さらに特開平10-10676号に記載の方法で得られた 120°C 30秒での熱寸法変化率が0.001%以上0.04%以下の支持体を用いることが好ましい。

[0112] 好ましいポリエステルフィルムとしては、未延伸ポリエステルフィルム、一軸延伸ポリエステルフィルムまたは二軸延伸ポリエステルフィルムである。

[0113] このうちフィルムの押出し方向(縦方向)に一軸延伸した縦延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。

[0114] (基材への下引き層塗布)

ポリエステルフィルム基材においては、各種の機能を持たせるために易接着処理や下引き層塗布を行うことができる。

[0115] 易接着処理としては、コロナ放電処理や火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0116] 下引き層としては、ゼラチンやラテックスを含む層等をポリエステルフィルム支持体上に設けること等が好ましい。その中でも特開平7-191433号段落番号0044~0116に記載の帯電防止下塗り層が好ましく用いられる。又特開平7-20596号公報段落番号0031~0073に記載の導電性ポリマー含有層や特開平7-20596号公報段落番号0074~0081に記載の金属酸化物含有層のような導電性層を設けることが好ましい。導電性層はポリエステルフィルム支持体上であればいずれの側に塗設されてもよいが、好ましくは支持体に対し画像形成機能層の反対側に塗設するのが好ましい。この導電性層を設けると帯電性が改良されてゴミなどの付着が減少し、印刷時の白抜け故障などが大幅に減少する。

[0117] (親水性層)

本発明においては、基材として上記のようなプラスチックフィルムを用いる場合には、基材上に親水性層を設けて親水性表面を有する基材とする。

[0118] この場合、親水性層は、多孔質構造を有することが好ましい。

[0119] 多孔質構造を有する親水性層を形成するためには、下記に記載の親水性マトリクスを形成する素材が好ましく用いられる。

[0120] 親水性マトリクスを形成する素材としては、金属酸化物が好ましい。

[0121] (金属酸化物)

金属酸化物としては、金属酸化物微粒子を含むことが好ましく、例えば、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられる。該金属酸化物微粒子の形態としては、球状、針状、羽毛状、その他の何れの形態でも良く、平均粒径としては、3~100nmの範囲が好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。又、粒子表面に表面処理がなされていても良い。

[0122] 上記金属酸化物微粒子は、その造膜性を利用して結合剤としての使用が可能である。有機の結合剤を用いるよりも親水性の低下が少なく、親水性層への使用に適している。

[0123] (コロイダルシリカ)

中でも、コロイダルシリカが特に好ましく使用できる。コロイダルシリカは、比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという利点があり、良好な強度を得ることができる。コロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径20nm以下の微粒子コロイダルシリカを含むことが好ましく、更に、コロイダルシリカはコロイド溶液としてアルカリ性を呈することが好ましい。

[0124] ネックレス状コロイダルシリカとは、一次粒子径がnmのオーダーである球状シリカの水分散系の総称であり、一次粒子径が10～50nmの球状コロイダルシリカが50～400nmの長さに結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。

[0125] パールネックレス状(即ち真珠ネックレス状)とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態のイメージが、真珠ネックレスの様な形状をしていることを意味している。

[0126] 上記親水性層には、親水性層マトリクス構造の多孔質化材として、粒径が1 μ m未満の多孔質金属酸化物粒子を含有することができる。

[0127] (多孔質金属酸化物粒子)

多孔質金属酸化物粒子としては、以下に記載の多孔質シリカ、多孔質アルミノシリケート粒子又は、ゼオライト粒子を好ましく用いることができる。

[0128] (多孔質シリカ多孔質シリカ、多孔質アルミノシリケート粒子)

多孔質シリカ粒子は、一般に湿式法又は、乾式法により製造される。湿式法では、ケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、もしくは中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることができる。乾式法では、四塩化珪素を水素と酸素と共に燃焼し、シリカを析出することで得られる。これらの粒子は製造条件の調整により、多孔性や粒径を制御することが可能である。多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものが特に好ましい。

[0129] 多孔質アルミノシリケート粒子は、例えば、特開平10-71764号公報に記載されている方法により製造される。即ち、アルミニウムアルコキシドと珪素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は1:4～4:1の範囲で合成することが可能である。又、製造時にそ

の他の金属のアルコキシドを添加して3成分以上の複合体粒子として製造したものも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

[0130] 粒子の多孔性としては、細孔容積で0.5ml/g以上であることが好ましく、0.8ml/g以上であることがより好ましく、1.0~2.5ml/gであることが更に好ましい。細孔容積は、塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、2.5ml/gよりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。逆に、細孔容積が0.5ml/g未満の場合には、印刷性能がやや不十分となる場合がある。

[0131] (細孔容積の測定方法)

ここで、上記の細孔容積の測定は、オートソーブー1(カンタクローム社製)を使用し、定容法を用いた窒素吸着測定により、粉体の空隙が窒素により、充填されていると仮定して相対圧力が0.998における窒素吸着量から算出されるものである。

[0132] (ゼオライト粒子)

ゼオライトは、結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が0.3nm~1nmの規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。

[0133] 又、親水層を構成する親水性層マトリクス構造は、層状粘土鉱物粒子を含有することができる。該層状鉱物粒子としては、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト(モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等)、バーミキュライト、マイカ(雲母)、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩(カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等)等が挙げられる。特に、単位層(ユニットレイヤー)の電荷密度が高いほど極性が高く、親水性も高いと考えられる。好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト(電荷密度0.25~0.6;陰電荷)、バーミキュライト(電荷密度0.6~0.9;陰電荷)等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。又、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性のものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

- [0134] 又、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物(ピラードクリスタル等)や、イオン交換処理を施したもの、表面処理(シランカップリング処理、有機バインダとの複合化処理等)を施したものも使用することができる。
- [0135] 平板状層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で(膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて)、平均粒径(粒子の最大長)が $1\ \mu\text{m}$ 未満であり、平均アスペクト比が50以上であることが好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性及び柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。又、粒子物を多く含有する塗布液においては、層状粘土鉱物の増粘効果によって、粒子物の沈降を抑制することができる。粒子径が上記範囲より大きくなると、塗膜に不均一性が生じて、局部的に強度が弱くなる場合がある。又、アスペクト比が上記範囲以下である場合、添加量に対する平板状の粒子数が少なくなり、増粘性が不十分となり、粒子物の沈降を抑制する効果が低減する。
- [0136] 層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の0.1～30質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。特に膨潤性合成フッ素雲母やスメクタイトは少量の添加でも効果が見られるため好ましい。層状鉱物粒子は、塗布液に粉体で添加してもよいが、簡便な調液方法(メディア分散等の分散工程を必要としない)でも良好な分散度を得るために、層状鉱物粒子を単独で水に膨潤させたゲルを調製した後、塗布液に添加することが好ましい。
- [0137] 親水性層を構成する親水性層マトリクスにはその他の添加素材として、ケイ酸塩水溶液も使用することができる。ケイ酸Na、ケイ酸K、ケイ酸Liといったアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、その $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。
- [0138] 又、金属アルコキシドを用いた、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーも使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば、「ゾルーゲル法の応用」(作花済夫著/アグネ承風社発行)に記載されているか、又は本書に

引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

- [0139] 又、本発明では、上記親水性層に水溶性樹脂を含有してもよい。水溶性樹脂としては、例えば、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられるが、本発明に用いられる水溶性樹脂としては、多糖類を用いることが好ましい。
- [0140] 多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。これは、親水性層に多糖類を含有させることにより、親水性層の表面形状を好ましい状態形成する効果が得られるためである。
- [0141] 親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1～20 μ mピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。このような凹凸構造は、親水性層マトリクスに適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層の塗布液に前述のアルカリ性コロイダルシリカと前述の水溶性多糖類とを含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することがより良好な印刷適性を有する構造を得ることができ、好ましい。
- [0142] 凹凸構造の形態(ピッチ及び表面粗さなど)は、アルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、塗布液の固形分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。
- [0143] 本発明において、親水性マトリクス構造部に添加される水溶性樹脂は、少なくともその一部が水溶性の状態のまま、水に溶出可能な状態で存在することが好ましい。水溶性の素材であっても、架橋剤等によって架橋し、水に不溶の状態になると、その親水性は低下して印刷適性を劣化させる懸念があるためである。又、さらにカチオン性

樹脂を含有しても良く、カチオン性樹脂としては、例えば、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は、微粒子状の形態で添加しても良く、例えば、特開平6-161101号公報に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

[0144] 又、親水性層を塗設する為に用いられる塗布液には、塗布性改善等の目的で水性の界面活性剤を含有させることができ、Si系又は、F系等の界面活性剤を使用することができるが、特にSi元素を含む界面活性剤を使用することが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。該界面活性剤の含有量は、親水性層全体(塗布液としては固形分)の0.01~3質量%が好ましく、0.03~1質量%が更に好ましい。

[0145] 又、親水性層には、リン酸塩を含むことができる。本発明では、親水性層の塗布液がアルカリ性であることが好ましいため、リン酸塩としてはリン酸三ナトリウムやリン酸水素二ナトリウムとして添加することが好ましい。リン酸塩を添加することで、印刷時の網の目開きを改善する効果が得られる。リン酸塩の添加量としては、水和物を除いた有効量として、0.1~5質量%が好ましく、0.5~2質量%が更に好ましい。

[0146] (光熱変換材)

感熱画像形成層には後述の光熱変換材を含有させることが好ましい。

[0147] 感熱画像形成層に光熱変換材を含有させることで、例えば赤外線レーザーによって画像形成可能な印刷版材料とすることができる。

[0148] 感熱画像形成層に含有させる光熱変換素材としては、赤外線吸収色素が好ましい。赤外線吸収色素の含有量としては、色素の可視光での着色の程度によって、機上現像時の印刷機汚染との兼ね合いを考慮する必要があるが、一般的に印刷版材料の単位面積あたりとして、 $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 未満であることが好ましく、 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 未満であることがより好ましい。また、可視光での着色が少ない色素を用いることが好ましいことは言うまでもない。

[0149] 赤外線吸収色素の具体例としては、一般的な赤外線吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素などの有機化合物

、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0150] また、特開平11-240270号、特開平11-265062号、特開2000-309174号、特開2002-49147号、特開2001-162965号、特開2002-144750号、特開2001-219667号に記載の化合物も好ましく用いることができる。

[0151] 本発明に係る感熱画像形成層は水系の塗布液から塗布形成されることが好ましく、この場合含有させる赤外線吸収色素としては水溶性であることが好ましい。

[0152] 水溶性ではない赤外線吸収色素を用いる場合には、赤外線吸収色素を先にエタノール等の水と相溶性の良い有機溶媒に溶解した溶液を調製しこれを用いることが好ましい。

[0153] (露光)

本発明に係る印刷版材料は、レーザー光を用いて画像を形成するのが好ましい。

[0154] その中でも、特にサーマルレーザーによる露光によって画像形成を行うことが好ましい。

[0155] 例えば赤外及び／または近赤外領域で発光する、即ち700～1500nmの波長範囲で発光するレーザーを使用した走査露光が好ましい。

[0156] レーザーとしてはガスレーザーを用いてもよいが、近赤外領域で発光する半導体レーザーを使用することが特に好ましい。

[0157] 走査露光に好適な装置としては、該半導体レーザーを用いてコンピュータからの画像信号に応じて印刷版材料表面に画像を形成可能な装置であればどのような方式の装置であつてもよい。

[0158] 一般的には、(1)平板状保持機構に保持された印刷版材料に一本もしくは複数本

のレーザービームを用いて2次元的な走査を行って印刷版材料全面を露光する方式、(2)固定された円筒状の保持機構の内側に、円筒面に沿って保持された印刷版材料に、円筒内部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いて円筒の周方向(主走査方向)に走査しつつ、周方向に直角な方向(副走査方向)に移動させて印刷版材料全面を露光する方式、(3)回転体としての軸を中心に回転する円筒状ドラム表面に保持された印刷版材料に、円筒外部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いてドラムの回転によって周方向(主走査方向)に走査しつつ、周方向に直角な方向(副走査方向)に移動させて印刷版材料全面を露光する方式が挙げられる。又特に印刷装置上で露光を行う装置においては、(3)の露光方式が用いられる。

[0159] (印刷)

画像露光された印刷版材料は、湿し水及び印刷インクを用いる一般的な平版印刷に供することができる。

[0160] 上記湿し水としては、以下のような成分を含む水溶液が好ましく用いられる。

(a)グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコール

(b)水溶性の有機酸、無機酸及びそれらの塩類などのpH調整剤

(c)メチルアルコール、エチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールまたは、界面活性剤などの濡れ性向上のための助剤

(d)アラビアガム、澱粉誘導体、アルギン酸塩、繊維素誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース)などの水溶性高分子化合物

(e)臭気マスキング剤

(f)防腐剤

(g)キレート化剤

(h)着色剤

(i) 防錆剤

(j) 消泡剤

本発明の印刷版材料は、赤外線レーザーによる画像露光などの像加熱し画像形成した後、印刷機上で湿し水または湿し水と印刷インキにより現像を行い、印刷することができる。

[0161] 画像形成後の印刷版材料をそのまま印刷機の版胴に取り付けるか、あるいは印刷版材料を印刷機の版胴に取り付けた後に画像形成を行い、版胴を回転させながら水供給ローラー及びまたはインク供給ローラーを印刷版材料に接触させることで感熱画像形成層の非画像部を除去することが可能である。

[0162] 上記の非画像部の除去、いわゆる機上現像方法を下記に示す。

[0163] 印刷機上での感熱画像形成層の非画像部（未露光部）の除去は、版胴を回転させながら水付けローラーやインクローラーを接触させて行うことができるが、下記に挙げる例のような、もしくは、それ以外の種々のシーケンスによって行うことができる。

[0164] また、その際には、印刷時に必要な湿し水水量に対して、水量を増加させたり、減少させたりといった水量調整を行ってもよく、水量調整を多段階に分けて、もしくは、無段階に変化させて行ってもよい。

[0165] (1) 印刷開始のシーケンスとして、水付けローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで、インクローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで、印刷を開始する。

[0166] (2) 印刷開始のシーケンスとして、インクローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで、水付けローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで、印刷を開始する。

[0167] (3) 印刷開始のシーケンスとして、水付けローラーとインクローラーとを実質的に同時に接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで、印刷を開始する。

[0168] 本発明に係る感熱画像形成層は、特定のブロック化イソシアネート化合物の水分散物を塗布乾燥して得られた層であるため、比較的高温環境下に保存した場合でも、印刷機上での機上現像が可能であり、良好な画像形成を行なうことが可能となる。

実施例

[0169] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

[0170] (基材1の作製)

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50℃の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が $2\text{g}/\text{m}^2$ になるように溶解処理を行ない水洗した後、25℃の5質量%硝酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

[0171] 次いでこのアルミニウム板を、塩酸10g/L、アルミを0.5g/L含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、ピーク電流密度が $50\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で電解粗面化処理を行った。

[0172] この際の電極と試料表面との距離は10mmとした。電解粗面化処理は10回に分割して行ない、一回の処理電気量(陽極時)を $60\text{C}/\text{dm}^2$ とし、合計で $600\text{C}/\text{dm}^2$ の処理電気量(陽極時)とした。また、各回の粗面化処理の間に4秒間の休止時間を設けた。

[0173] 電解粗面化後は、50℃に保たれた1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が $2\text{g}/\text{m}^2$ になるようにエッチングし、水洗し、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、20Vの定電圧条件で電気量が $150\text{C}/\text{dm}^2$ となるように陽極酸化処理を行ない、さらに水洗した。

[0174] 次いで、水洗後の表面水をスクイーズした後、90℃に保たれた0.1質量%の酢酸アンモニウム水溶液(水酸化NaでpH9に調整)に15秒間浸漬し、水洗を行った後に、さらに、90℃に保たれた0.1質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液に15秒間浸漬し、水洗を行った後に80℃で5分間乾燥し、基材1を得た。基材1の表面粗さはRaで $0.7\mu\text{m}$ であった。

[0175] [表面粗さの測定方法]

試料表面に白金ロジウムを1.5nmの厚さで蒸着した後、WYKO社製の非接触三次元粗さ測定装置:RST plusを用いて、20倍の条件($222.4\mu\text{m} \times 299.4\mu\text{m}$ の測定範囲)で測定し、傾き補正およびMedian Smoothingのフィルターをかけて

測定データを処理してRa値を求めた。測定は一試料について測定箇所を変えて5回行ない、その平均を求めてRa値とした。

[0176] (基材2の作製)

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50℃の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が $2\text{g}/\text{m}^2$ になるように溶解処理を行ない水洗した後、25℃の10質量%硝酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗し、次いで、100℃で3分間乾燥した。このアルミニウム板表面に、後述する親水性層下層塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、120℃で1分間乾燥した。親水性層下層の乾燥付量は $2\text{g}/\text{m}^2$ となるようにした。次に、この下層を塗布形成したアルミニウム板の下層の表面に、後述する親水性層塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、120℃1分間乾燥した。親水性層の乾燥付量は $4\text{g}/\text{m}^2$ となるようにした。親水性層まで塗布形成したアルミニウム板を60℃で48時間エイジング処理し、基材2を得た。

[0177] (親水性層下層塗布液の調整)

下表の素材を十分に混合攪拌し、ろ過して、固形分20質量%の親水性層下層塗布液を得た。

[0178] 親水性層下層塗布液組成(固形分20質量%)(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

[0179] [表1]

素材	下層
コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス-XS (日産化学社製、固形分 20 質量%)	50.00
アクリルエマルジョン AE986A (JSR 社製、T _g 2℃、固形分 35.5 質量%)	15.31
カーボンブラック顔料粒子: S09020 (大日本インキ社製、真比重約 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、1 次粒径 100nm 以下、 固形分 30 質量%)水分散物	6.67
多孔質金属酸化物粒子 シルトン JC-20 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $2\mu\text{m}$)	2.00
グリセロールポリグリシジルエーテル	0.60
Si 系界面活性剤 FZ2161(日本ユニカー社製)の 1 質量%の水溶液	4.00
純水	21.42

[0180] (親水性層塗布液の調整)

下表の界面活性剤を除く素材をホモジナイザを用いて10000回転で10分間混合分散した。次いで、これに界面活性剤を添加して弱攪拌した後、ろ過して、固形分30質量%の親水性層塗布液を得た。

[0181] 親水性層塗布液組成(固形分30質量%)(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

[0182] [表2]

素材	親水性層
コロイダルシリカ(アルカリ系):スノーテックス-S (日産化学社製、平均粒径:8nm、固形分30質量%)	49.40
黒色酸化鉄顔料粒子:ABL-207 (チタン工業社製、真比重約5.0g/cm ³ 、八面体形状、 平均粒径:0.2μm、比表面積:6.7m ² /g、Hc:9.95kA/m、 σ _s :85.7Am ² /Kg、σ _r /σ _s :0.112)	13.50
リン酸三ナトリウム・12水 (関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液	1.50
多孔質金属酸化物粒子 シルトン JC-30 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径3μm)	1.50
Si系界面活性剤 FZ2161(日本ユニカー社製)の1質量%の水溶液	3.00
純水	31.10

[0183] (像形成層塗布液(1)~(11)の調整)

下表の各組成の素材を十分に混合攪拌し、ろ過して、固形分5質量%の画像形成層塗布液(1)~(11)を調整した。

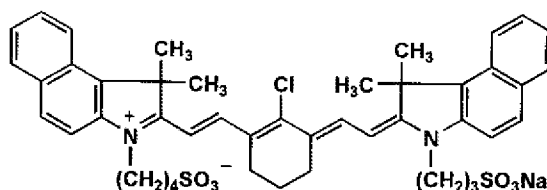
[0184] 画像形成層塗布液(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

[0185] [表3]

素材	画像形成層塗布液No.										
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物1 グリセロールポリグリシジルエーテル(25℃で液体)	2.25		1.25	1.00	1.50	2.00		4.25		3.00	
2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物2 ソルビトールポリグリシジルエーテル(25℃で液体)		2.50					2.00		2.25		2.75
水溶性イミダゾール化合物2-メチルイミダゾール (融点: 137~145℃)	2.00	1.75	1.00		0.75	1.00	0.75				
非水溶性イミダゾール化合物2-フェニルイミダゾール (融点: 137~147℃、平均粒径1 μ mの微粒子)				1.00							
コロイダルシリカスノーデックスPSM (日産化学社製、ネックレス形状、固形分20質量%)			10.00	11.25							
熱可塑性ポリマー粒子エマルション (スチレンアクリル、Tg. 80℃、平均粒径100nm、 固形分40質量%)					5.63				5.63		
ブロック化イソシアネート水分散体:WB-700 (三井武田ケミカル社製、イソシアネート化合物: TDIのトリメチロールプロパン付加物、 プロック剤:オキシム系、 解離温度:120℃、固形分44質量%) (平均粒径0.2 μ m)						2.84				2.84	
ポリアクリル酸水溶液(分子量250万、固形分15質量%)							10.00				10.00
光熱変換剤赤外線吸収色素(下記構造式)の 1質量%水溶液	75.00	75.00	75.00	75.00	50.00	75.00	75.00	75.00	50.00	75.00	75.00
純水	20.75	20.75	12.75	11.75	42.12	19.16	12.25	20.75	42.13	19.16	12.25

[0186] [化1]

赤外線吸収色素



[0187] 実施例1

印刷版材料1～11の作製基材1の砂目表面に、調整した画像形成層塗布液(1)～(11)を、それぞれワイヤーバーを用いて塗布し、55℃で3分間乾燥した。画像形成層の乾燥付量は0.8g/m²になるようにした。次いで、これに40℃で24時間のエイジング処理を施して、印刷版材料1～11を得た。

[0188] (赤外線レーザー方式による画像形成)

各印刷版材料を露光ドラムに巻付け固定した。露光には波長830nm、スポット径約18μmのレーザービームを用い、2400dpi(dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す)、175線で画像を形成した。

[0189] 露光した画像はベタ画像と1～99%の網点画像とを含むものである。露光エネルギーは300mJ/cm²から50mJ/cm²ずつ600mJ/cm²まで変化させて、それぞれの露光エネルギーにおいて上述の画像を露光した。

[0190] (印刷方法)

印刷機:三菱重工業社製DAIYA1F-1を用いて、コート紙、湿し水:アストロマーク3(日研化学研究所製)2質量%、インキ(東洋インキ社製トーヨーキングハイユニティM紅)を使用して印刷を行なった。

[0191] 露光後の印刷版材料をそのまま版胴に取り付け、PS版と同様の印刷条件および刷り出しシーケンスを用いて500枚の印刷を行なった。

[0192] 次いで、印刷用紙を上質紙(しらおい)に変えて、1万枚まで印刷を行った。

[0193] (印刷評価)

[刷り出し性評価]

刷り出しから何枚目の印刷物で良好な画像が得られるかを求め、機上現像性の指標とした。

[0194] 良好な画像とは、地汚れがなく、かつ、 $300\sim 600\text{mJ}/\text{cm}^2$ のいずれかの露光エネルギーで露光したベタ画像部の濃度が1.5以上であることとした。

[0195] この際、また、画像部のインキ着肉性不良により、500枚目の印刷物でも上記ベタ画像部の濃度が1.5未満であった場合にはインキ着肉性不良、500枚目の印刷物で上記ベタ画像が残っていなかった場合は画像形成不良とした。結果を表4に示した。

[0196] [感度評価]

500枚目の印刷物を観察し、ベタ画像、3%網点の小点画像、それぞれについて、画像形成感度を評価し、感度の指標とした。評価の指標は下記のようにした。結果を表4に示した。

ベタ画像:カスレなく画像形成される最低露光エネルギー

小点画像:3%網点画像の欠けがなく、小点の大きさがそろって形成される最低露光エネルギー

[耐刷性評価]

印刷1000枚ごとに印刷物をサンプリングし、ベタ画像部の画像劣化の程度を確認した。ベタ画像部において、目視でカスレが確認できた時点で耐刷終点とし、その枚数を耐刷枚数とした。結果を表4に示した。

[0197] [表4]

印刷版 材料 No.	画像形成層 塗布液 No.	刷り出し性 (枚)	感度評価 ベタ画像 (mJ/cm^2)	感度評価 小点画像 (mJ/cm^2)	耐刷性:ベタ (枚)	実施例 ／比較例
1	(1)	25	450	500	>10000	実施例
2	(2)	25	450	500	>10000	実施例
3	(3)	30	450	500	>10000	実施例
4	(4)	40	500	550	>10000	実施例
5	(5)	20	400	450	>10000	実施例
6	(6)	20	350	400	>10000	実施例
7	(7)	40	500	550	>10000	実施例
8	(8)	画像形成不良	>600	>600	<500	比較例
9	(9)	インキ着肉性不良	550	>600	6000	比較例
10	(10)	インキ着肉性不良	550	>600	8000	比較例
11	(11)	画像形成不良	>600	>600	<500	比較例

[0198] 表4から、本発明の印刷版材料は、機上現像可能であり、高感度でありかつ耐刷性に優れることが分かる。

[0199] 実施例2

(ブロック化イソシアネート化合物と非水溶性赤外線吸収色素とが複合化した分散体の作製)

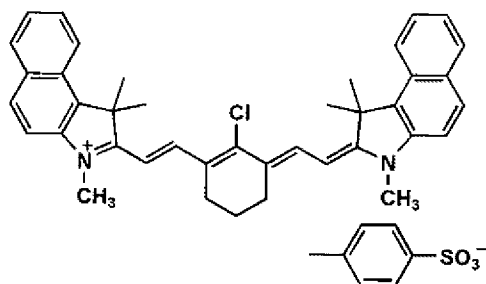
ブロック化イソシアネート水分散体:WB-700(三井武田ケミカル社製、イソシアネート化合物:TDI(トリレンジイソシアネート)のトリメチロールプロパン付加物、ブロック剤:オキシム系、解離温度:120℃、固形分44質量%)の10.0質量部を攪拌しながら純水75.0質量部で希釈した。

[0200] 次に、これを攪拌しながら下記構造の非水溶性赤外線吸収色素の4質量%IPA(イソプロピルアルコール)溶液15.0質量部を少量ずつ滴下し、ブロック化イソシアネート化合物と下記非水溶性赤外線吸収色素とを含有する水系分散体(固形分5質量%)を得た。

[0201] 下記構造の非水溶性赤外線吸収色素はIPAには溶解するが、上記比率となる水/IPA混合溶媒には溶解しないため、IPA溶液滴下後ただちに色素は析出する。その際、色素は分散しているブロック化イソシアネート化合物表面に選択的に析出すると考えられることから、上記水分散体はブロック化イソシアネート化合物と非水溶性赤外線吸収色素とが複合化した分散体の水系分散体となっていると考えられる。

[0202] [化2]

非水溶性赤外線吸収色素



[0203] (画像形成層塗布液(12)～(14)の調整)

下表の各組成の素材を十分に混合攪拌し、ろ過して、固形分5質量%の画像形成

層用塗布液(12)～(14)を調整した。

[0204] 画像形成層塗布液(12)～(14) (表中単位記載のない数値は質量部を示す)

[0205] [表5]

素材	画像形成層塗布液No.		
	(12)	(13)	(14)
2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物1 グリセロールポリグリシジルエーテル (25℃で液体)	1.50		2.00
水溶性イミダゾール化合物 2-メチルイミダゾール (融点：137～145℃)	1.00		
ブロック化イソシアネート化合物と 赤外線吸収色素とが複合化した分散体の水系分散物 (固形分5質量%)(平均粒径0.2 μm)	40.00	70.00	60.00
PVA(高けん化タイプ)：PVA-117の水溶液 (クラレ社製、固形分10質量%)		15.00	
光熱変換剤 赤外線吸収色素1(下記構造式)の1質量%水溶液	50.00		
純水	7.50	15.00	38.00

[0206] 印刷版材料12～14の作製

基材2の親水性層表面に、画像形成層塗布液(12)、(13)をそれぞれ塗布し、55℃で1分間乾燥した。画像形成層の乾燥付量は0.4g/m²となるように調整した。次いで、これに55℃48時間のエイジング処理を施して、印刷版材料12～14を得た。

[0207] (感度評価)

各印刷版材料を実施例1と同様にして露光、印刷を行って、各印刷版材料の3%網点の小点画像について、適正画像形成感度を評価した。結果を表6に示した。

[0208] (赤外線レーザー方式による適正画像形成感度での画像形成)

各印刷版材料を露光ドラムに巻付け固定した。露光には波長830nm、スポット径約18 μm のレーザービームを用い、2400dpi(dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す)、175線で画像を形成した。

[0209] 露光した画像はベタ画像と1～99%の網点画像とを含むものである。露光エネルギーは印刷版材料12～13それぞれの適正画像形成感度の露光エネルギーとした。

[0210] (印刷方法)

印刷機:三菱重工業社製DAIYA1F-1を用いて、上質紙(しらおい)、湿し水:アストロマーク3(日研化学研究所製)2質量%、インキ(東洋インキ社製トーヨーキングハイユニティM紅)を使用して印刷を行なった。

[0211] 露光後の印刷版材料をそのまま版胴に取り付け、PS版と同様の印刷条件および刷り出しシーケンスを用いて3万枚までの印刷を行なった。

[0212] (印刷評価)

[刷り出し性評価]

実施例1と同様の観点で評価した。

[0213] [耐刷性評価]

印刷1000枚ごとに印刷物をサンプリングし、3%網点画像部とベタ画像部との画像劣化の程度を確認した。3%網点画像部については、ルーペで観察して網点の欠けが30%以上となった時点を耐刷終点とし、その枚数を耐刷枚数とした。

[0214] ベタ画像部については、目視でカスレが確認できた時点で耐刷終点とし、その枚数を耐刷枚数とした。結果を表6に示した。

[0215] 表6より、本発明の印刷版材料は高感度、つまりは低露光エネルギーで画像形成可能であり、かつ、低露光エネルギーで形成した画像であっても高耐刷性が得られることが分かる。

[0216] [表6]

印刷版材料 No.	感度 (mJ/cm ²)	刷り出し性 (枚)	耐刷性:3%網点 (枚)	耐刷性:ベタ (枚)	実施例/比較例
12	250	20	>30000	>30000	実施例
13	300	25	13000	17000	比較例
14	300	25	21000	24000	比較例

請求の範囲

- [1] 親水性表面を有する基材上に印刷機上現像可能な感熱画像形成層を有する印刷版材料において、該感熱画像形成層が、(A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物及び(B)イミダゾール化合物を含有することを特徴とする印刷版材料。
- [2] 前記(A)分子内に2つ以上のエポキシ基を有する水溶性化合物が、25℃において液状である化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の印刷版材料。
- [3] 前記(B)イミダゾール化合物が水溶性であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の印刷版材料。
- [4] 前記感熱画像形成層がさらに、(C)粒子径(長径)が1nm～5 μ mの範囲にある実質的に水に不溶な25℃で固体である化合物の粒子を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の印刷版材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-268562 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims; Par. Nos. [0016] to [0029], [0098] to [0115], [0136] to [0138] & EP 1447217 A Par. Nos. [0014] to [0028], [0074] to [0086], [0108] to [0110] & US 2004/0166431 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 August, 2006 (04.08.06)

Date of mailing of the international search report
15 August, 2006 (15.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 4 - 2 6 8 5 6 2 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 4 . 0 9 . 3 0, 【特許請求の範囲】、【0 0 1 6】 - 【0 0 2 9】、【0 0 9 8】 - 【0 1 1 5】、【0 1 3 6】 - 【0 1 3 8】 & E P 1 4 4 7 2 1 7 A, [0 0 1 4] - [0 0 2 8], [0 0 7 4] - [0 0 8 6], [0 1 0 8] - [0 1 1 0] & U S 2 0 0 4 / 0 1 6 6 4 3 1 A	1 - 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

亀田 宏之

2 P

3 4 0 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 6 1